

PRODUCTION OF BENZENE-INSOLUBLE ORGANOALUMINUMOXY COMPOUND

Patent Number: JP2078687
Publication date: 1990-03-19
Inventor(s): TSUTSUI TOSHIYUKI; others: 02
Applicant(s): MITSUI PETROCHEM IND LTD
Requested Patent: JP2078687
Application Number: JP19880231206 19880914
Priority Number(s):
IPC Classification: C07F5/06; C08F4/62
EC Classification:
Equivalents: JP2693517B2

Abstract

PURPOSE: To produce the subject compound having excellent catalyst activity by bringing a solution of an aluminoxane into contact with an active hydrogen-containing compound.

CONSTITUTION: For example, an organoaluminum compound, such as trialkylaluminum, is added and reacted with a suspension of magnesium chloride hydrate, etc., in a hydrocarbon medium and preferably recovered as an aromatic hydrocarbon solution. The resultant aluminoxane solution is then brought into contact with a hydrocarbon solvent (e.g., benzene or toluene) containing an active hydrogen-containing compound (preferably alcohols, such as a methanol), preferably at -50 to +200 deg.C for 1-150hr to afford the objective compound containing an A component soluble in the benzene at 160 deg.C in an amount of <=10% expressed in terms of Al atoms. Furthermore, the active hydrogen-containing compound is used in an amount of 0.1-5mol (preferably 0.2-3mol) based on Al atoms in the aluminoxane solution.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑯ 日本国特許庁 (JP) ⑮ 特許出願公開
⑯ 公開特許公報 (A) 平2-78687

⑮ Int. Cl.⁵
C 07 F 5/06
C 08 F 4/62

識別記号 D
MFG 7457-4H
8721-4J

⑯ 公開 平成2年(1990)3月19日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法

⑮ 特願 昭63-231206
⑯ 出願 昭63(1988)9月14日

⑰ 発明者 简井俊之 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑰ 発明者 木岡護 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑰ 発明者 豊田昭徳 山口県玖珂郡和木町和木6丁目1番2号 三井石油化学工業株式会社内

⑮ 出願人 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

⑯ 代理人 弁理士 鈴木俊一郎

明細書

1. 発明の名称

ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法

2. 特許請求の範囲

アルミノオキサンの溶液と活性水素含有化合物とを接触させることを特徴とする、60℃のベンゼンに溶解するA₁成分がA₂原子換算で10%以下である有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

発明の技術分野

本発明は、ベンゼンなどの炭化水素溶媒に不溶性である有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法に関し、さらに詳しくは、オレフィン重合用触媒の触媒成分として用いられるベンゼンなどの炭化水素溶媒に不溶性である有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法に関する。

発明の技術的背景ならびにその問題点

従来からα-オレフィン重合体たとえばエチレン重合体またはエチレン・α-オレフィン共重合体を製造するための触媒として、チタン化合物と有機アルミニウムとからなるチタン系触媒あるいはバナジウム化合物と有機アルミニウム化合物とからなるバナジウム系触媒が知られている。

一般にチタン系触媒を用いて得られるエチレン・α-オレフィン共重合体は、分子量分布および組成分布が広く、かつ透明性、表面非粘着性および力学物性に劣るという問題点があった。また、バナジウム系触媒を用いて得られるエチレン・α-オレフィン共重合体は、チタン系触媒を用いて得られるエチレン・α-オレフィン共重合体にくらべて分子量分布および組成分布は狭く、しかも透明性、表面非粘着性、力学物性はかなり改善されるが、重合活性が低く、脱灰操作が必要とされた。したがってさらにこれらの性能の改善された触媒系の出現が望まれている。

一方、新しいチーグラー型オレフィン重合触媒として、ジルコニウム化合物およびアルミノオキ

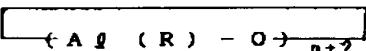
サンからなる触媒を用いたエチレン・ α -オレフィン共重合体の製造方法が最近提案されている。たとえば特開昭58-19309号公報には、下記式



[ここで、Rはシクロペンタジエニル、C₁～C₆のアルキルまたはハロゲンであり、Meは遷移金属であり、Hg[±]はハロゲンである]で表わされる遷移金属含有化合物と、下記式



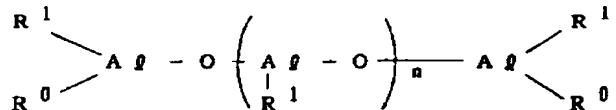
[ここで、Rはメチルまたはエチルであり、nは4～20の数である]で表わされる線状アルミニノオキサンまたは下記式



[ここで、Rおよびnの定義は上記と同じである]で表わされる環状アルミニノオキサンとからなる触媒の存在下、エチレンおよびC₃～C₁₂の α -オレフィンの1種または2種以上を-50℃～200℃の温度で重合させるエチレン・ α -オレ

1時間当たり、25百万g以上のポリエチレンが得られると記載されている。

特開昭60-35005号公報には、下記式

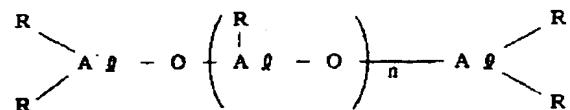


[ここで、R¹はC₁～C₁₀アルキルであり、R⁰はR¹であるかまたは結合して-O-を表わす]で表わされるアルミニノオキサン化合物をまずマグネシウム化合物と反応させ、次いで反応生成物を塩素化し、さらにTi、V、ZrまたはCrの化合物で処理して、オレフィン用重合触媒を製造する方法が開示されている。そして同公報には、上記触媒がエチレンとC₃～C₁₂の α -オレフィンとの混合物の共重合に特に好適であると記載されている。

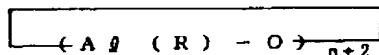
特開昭60-35006号公報には、反応器ブレンドポリマー製造用触媒系として、異なる2種以上の遷移金属のモノー、ジーもしくはトリ-シクロペンタジエニルまたはその誘導体(a)とアル

フィン共重合体の製造方法が記載されている。そして同公開公報には、得られるポリエチレンの密度を調節するには、10重量%までの少量の幾分長鎖の α -オレフィンまたは混合物の存在下にエチレンの重合を行うべきことが教示されている。

特開昭59-95292号公報には、下記式、



[ここで、nは2～40であり、RはC₁～C₆]で表わされる線状アルミニノオキサンおよび下記式



[ここで、nおよびRの定義は上記と同じである]で表わされる環状アルミニノオキサンの製造法に関する発明が記載されている。同公報には、同製造法により製造された、たとえばメチルアルミニノオキサンとチタンまたはジルコニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とを混合して、オレフィンの重合を行うと、1gの遷移金属当たりかつ

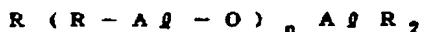
ミノオキサン(b)との組合せが開示されている。同公報の実施例1には、ビス(ペントメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチルとアルミニノオキサンとからなる触媒を用いて、エチレンとプロピレンとを重合せしめて、数平均分子量15,300、重量平均分子量36,400およびプロピレン成分を3.4%含むポリエチレンが得られたことが開示されている。また、同実施例2では、ビス(ペントメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドと、ビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジクロライドとアルミニノオキサンとからなる触媒を用いて、エチレンとプロピレンとを重合し、数平均分子量2,200、重量平均分子量11,900および30モル%のプロピレン成分を含むトルエン可溶部分と数平均分子量3,000、重量平均分子量7,400および4,8モル%のプロピレン成分を含むトルエン不溶部分からなる数平均分子量2,000、重量平均分子量8,300および7.1モル%のプロピレン成分を含むポリエチレ

ンとエチレン・プロピレン共重合体のブレンド物を得ている。同様にして実施例3には分子量分布(M_w/M_n)4.57およびプロピレン成分20.6モル%の可溶性部分と分子量分布3.04およびプロピレン成分2.9モル%の不溶性部分からなるLDPEとエチレン-プロピレン共重合体のブレンド物が記載されている。

特開昭60-35007号公報には、エチレンを単独で、またはエチレンと炭素数3以上の α -オレフィンとを、メタロセンと下記式



[ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nは1~約20の整数である]で表わされる環状アルミノオキサンまたは下記式



[ここで、Rは炭素数1~5のアルキル基であり、nの定義は上記に同じである]で表わされる線状アルミノオキサンとを含む触媒系の存在下に重合させる方法が記載されている。このようにして得

有機アルミニウム化合物と結晶水含有鉄化合物とを反応させることによってアルミノオキサンを得ることができる旨教示されており、また特開昭62-148491号公報には、有機アルミニウム化合物と、マグネシウム化合物、ニッケル化合物およびランタニド化合物からなる群より選ばれた結晶水含有化合物とを反応させることによってアルミノオキサンを得ることができる旨教示されており、さらに特開昭63-56507号公報および特開昭63-56508号公報には、高速高遮断力誘導型インペラあるいは超音波を利用して、不活性炭化水素溶媒中で直接水と有機アルミニウム化合物とを反応させることによってアルミノオキサンを得ることができる旨教示されている。

このように α -オレフィン(共)重合体を製造するに際して、触媒の一成分としてアルミノオキサン化合物を用いると、優れた重合活性で、分子量分布および組成分布が狭い α -オレフィン(共)重合体を製造することができる。

しかしながら、さらに優れた α -オレフィンに

られる重合体は、同公報の記載によれば、約500~約140万の重量平均分子量を有し、かつ1.5~4.0の分子量分布を有する。

特開昭60-35008号公報には、少なくとも2種のメタロセンとアルミノオキサンとを含む触媒系を用いることにより、広い分子量分布を有するポリエチレンまたはエチレンとC₃~C₁₀の α -オレフィンとの共重合体が製造されることが記載されている。そして同公報には上記共重合体が分子量分布(M_w/M_n)2~50を有することが記載されている。

遷移金属化合物とアルミノオキサンと有機アルミニウム化合物とからなる混合有機アルミニウム化合物から形成される触媒を用いて、オレフィンを重合する方法が特開昭60-260602号公報および特開昭60-130604号公報に提案されており、有機アルミニウム化合物を添加することにより単位遷移金属当りの重合活性が向上することが記載されている。

さらに、特開昭62-36390号公報には、

対する重合活性を有し、しかも分子量分布および組成分布が狭いオレフィン(共)重合体を得ることができるようなアルミノオキサン系の有機アルミニウム化合物の出現が強く望まれている。

ところで上記のような公知のオレフィン重合に用いられてきたアルミノオキサン化合物は、それ自身は液状であっても、また固体状であっても、すべてベンゼンあるいはトルエンなどの炭化水素溶媒に可溶な状態で回収され、さらには、その分子量はベンゼンに溶解させて凝固点降下法によって測定されていた。また、該アルミノオキサンの構造決定もベンゼンに溶解させて凝固点の測定を行なうことにより行なわれていた。

本発明者らは、上記のような点に鑑みてさらに観察研究したところ、アルミノオキサンの溶液から得られる、ベンゼンおよびトルエンに不溶性あるいは難溶性の従来全く知られていなかった新規な有機アルミニウムオキシ化合物が、オレフィンの重合に優れた触媒活性を有することを見出して本発明を完成するに至った。

発明の目的

本発明は、上記のような従来技術に鑑みて完成されたものであり、優れた触媒活性を有し、しかも分子量分布および組成分布の狭いオレフィン(共)重合体を与えることができるような新規なオレフィン重合用触媒成分の製造方法を提供することを目的としている。

発明の概要

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法は、アルミノオキサンの溶液と活性水素含有化合物とを接触させることを特徴としており、得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、60℃のベンゼンに溶解するAl成分がAl原子換算で10%以下である。

本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、オレフィン重合用触媒の一成分として用いると、オレフィンの重合に優れた重合活性を示し、しかも分子量分布および組成分布が狭いオレフィン(共)重合体を与えること

ができる。

発明の具体的説明

以下本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物の製造方法について具体的に説明する。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、アルミノオキサンの溶液と活性水素含有化合物とを接触させることにより得られる。

本発明で用いられるアルミノオキサンの溶液は、たとえば次の方法によって製造することができる。(1) 吸着水を含有する化合物あるいは結晶水を含有する塩類、たとえば塩化マグネシウム水和物、硫酸銅水和物、硫酸アルミニウム水和物、硫酸ニッケル水和物、塩化第1セリウム水和物などの炭化水素媒体懸濁液に、トリアルキルアルミニウムなどの有機アルミニウム化合物を添加して反応させて炭化水素の溶液として回収する方法。

(2) ベンゼン、トルエン、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどの媒体中で、トリアルキルア

ルミニウムなどの有機アルミニウム化合物に直接水や氷や水蒸気を作用させて炭化水素の溶液として回収する方法。

なお、該アルミノオキサンは、少量の有機金属成分を含有してもよい。回収された上記アルミノオキサンの溶液から溶媒や未反応有機アルミニウム化合物を蒸留して除去した後、溶媒に再溶解してもよい。

このようなアルミノオキサンの溶液を製造する際に用いられる有機アルミニウム化合物としては、具体的には、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリプロピルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリローブチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリsec-ブチルアルミニウム、トリtert-ブチルアルミニウム、トリベンチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリデシルアルミニウム、トリシクロヘキシルアルミニウム、トリシクロオクチルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム、ジメチルアルミ

ニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、ジイソブチルアルミニウムクロリドなどのジアルキルアルミニウムハライド、ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのジアルキルアルミニウムハイドライド、ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシドなどのジアルキルアルミニウムアルコキシド、ジエチルアルミニウムフェノキシドなどのジアルキルアルミニウムアリーロキシドなどが挙げられる。

これらのうち、特にトリアルキルアルミニウムが好ましい。

また、有機アルミニウム化合物として、一般式 $(i-C_4H_9)_x Al_y (C_5H_{10})_z$ (x、y、zは正の数であり、z=2xである)で表わされるイソブレンアルミニウムを、用いることもできる。

上記のような有機アルミニウム化合物は、単独あるいは組合せて用いられる。

アルミノオキサンの溶液に用いられる溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ブタン、イソブタン、ベンタノン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロベンタノン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ、塩素化物、臭素化物などの炭化水素溶媒が挙げられる。その他、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの溶媒のうち特に芳香族炭化水素が好ましい。

本発明では、上記のようなアルミノオキサンの溶液と活性水素含有化合物とを接触させることによって、ベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物が得られる。

本発明で用いられる活性水素含有化合物として

は、メタノール、エタノール、 α -プロパノール、イソプロパノールなどのアルコール類、エチレングリコール、ヒドロキノンなどのジオール類、塩酸、硝酸、硫酸などの無機酸類、酢酸、プロピオン酸などの有機酸類などが用いられる。このうちアルコール類、ジオール類が好ましく、特にアルコール類が好ましい。

アルミノオキサンの溶液と接触される活性水素含有化合物は、ベンゼン、トルエン、ヘキサンなどの炭化水素溶媒、テトラヒドロフランなどのエーテル溶媒、トリエチルアミンなどのアミン溶媒などに溶解あるいは分散させて、あるいは、蒸気の状態で用いることができる。また活性水素含有化合物として、塩化マグネシウム、硫酸アルミニウム、硫酸銅、硫酸ニッケル、シリカ、アルミナなどの無機化合物あるいはポリマーなどに吸着された活性水素含有化合物などを用いることができる。

アルミノオキサンの溶液と活性水素含有化合物との接触反応は、通常溶媒、たとえば炭化水素溶

媒中で行なわれる。この際用いられる炭化水素溶媒としては、ベンゼン、トルエン、キシレン、クメン、シメンなどの芳香族炭化水素、ブタン、イソブタン、ベンタノン、ヘキサン、オクタン、デカン、ドデカン、ヘキサデカン、オクタデカンなどの脂肪族炭化水素、シクロベンタノン、シクロヘキサン、シクロオクタン、シクロデカン、シクロドデカンなどの脂環族炭化水素、ガソリン、灯油、軽油などの石油留分などの炭化水素溶媒あるいは上記芳香族炭化水素、脂肪族炭化水素、脂環族炭化水素のハロゲン化物とりわけ塩素化物、臭素化物などのハロゲン化炭化水素、エチルエーテル、テトラヒドロフランなどのエーテル類を用いることもできる。これらの媒体のうち、芳香族炭化水素が特に好ましい。

該接触反応に用いられる活性水素含有化合物は、アルミノオキサンの溶液中のAl原子に対して0.1~5モル好ましくは0.2~3モルの量で用いられる。反応系内の濃度は、アルミニウム原子に換算して通常 1×10^{-3} ~5グラム原子/L

好ましくは 1×10^{-2} ~3グラム原子/Lの範囲であることが望ましく、また反応系内の活性水素含有化合物の濃度は、通常 2×10^{-4} ~5モル/L好ましくは 2×10^{-3} ~3モル/Lの濃度であることが望ましい。

アルミノオキサンの溶液と活性水素含有化合物とを接触させるには、具体的には下記のようにすればよい。

(1) アルミノオキサンの溶液と、活性水素含有化合物を含有した炭化水素溶媒とを接触させる方法。

(2) アルミノオキサンの溶液に、活性水素含有化合物の蒸気を吹込むなどして、アルミノオキサンと活性水素含有化合物の蒸気とを接触させる方法。

(3) アルミノオキサンの溶液と活性水素含有化合物を直接接触させる方法。

(4) アルミノオキサンの溶液と、活性水素含有化合物が吸着された化合物の炭化水素懸濁液とを混合して、アルミノオキサンと活性水素含有化合

物とを接触させる方法。

なお、上記のようなアルミノオキサンの溶液は、アルミノオキサンと活性水素含有化合物との反応に悪影響を及ぼさない限り、他の成分を含んでいてもよい。

上記のようなアルミノオキサンの溶液と活性水素含有化合物との接触反応は、通常-50～200℃好ましくは0～120℃さらに好ましくは20～100℃の温度で行なわれる。また反応時間は、反応温度によっても大きく変わるが、通常0.5～300時間好ましくは1～150時間程度である。

本発明で得られるこのベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、 $\left(\begin{array}{c} R^1 \\ | \\ A^{\pm} - O \end{array} \right)$

[式中、R¹は炭素数1～12の炭化水素基である]で示されるアルキルオキシアルミニウム単位を有すると推定され、しかも60℃のベンゼンに溶解するA[±]成分がA[±]原子換算で10%以下、好ましくは5%以下、とくに好ましくは2%以下

ムオキシ化合物は、式 $\left(\begin{array}{c} O A^{\pm} \\ | \\ R^1 \end{array} \right)$ で表わされるア

ルキルオキシアルミニウム単位の他に式 $\left(\begin{array}{c} O A^{\pm} \\ | \\ R^2 \end{array} \right)$ で表わされるオキシアルミニウム単位

[ここで、R¹は上記と同じであり、R²は、炭素数1～12の炭化水素基、炭素数1～12のアルコキシ基、炭素数6～20のアリーロキシ基、水酸基、ハロゲンまたは水素であり、R¹およびR²は互いに異なる基を表わす]を含有していてもよい。その場合には、アルキルオキシアルミニウム単位 $\left(\begin{array}{c} O A^{\pm} \\ | \\ R^1 \end{array} \right)$ を30モル%以上、好ましく

は50モル%以上、特に好ましくは70モル%以上の割合で含むアルキルオキシアルミニウム単位を有する有機アルミニウムオキシ化合物が好ましい。

本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、オレフィン重合用触媒の触媒成分として用いられる。

であり、ベンゼンに対して不溶性あるいは難溶性である。

なお本発明に係る有機アルミニウムオキシ化合物の溶解性は、100ミリグラム原子のA[±]に相当する該有機アルミニウムオキシ化合物を100mlのベンゼンに懸濁した後、攪拌下60℃で6時間混合した後、ジャケット付G5ガラス製フィルターを用い、60℃で熱時通過を行ない、フィルター上に分離された固体部を60℃のベンゼン50mlを用いて、4回洗浄した後、滤液中に存在するA[±]原子の存在量(xミリモル)を測定することにより求められる(x%)。

上記のアルキルオキシアルミニウム単位において、R¹は、具体的には、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロヘキシル基、シクロオクチル基などが例示できる。これらの中でメチル基、エチル基が好ましく、とくにメチル基が好ましい。

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウ

ムオキシ化合物は、たとえば、シクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物好ましくはさらに有機アルミニウム化合物と組み合せてオレフィン重合用触媒として用いることができる。

本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物とともにオレフィン重合用触媒として用いられるシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物は、

式 $M L_x$

(式中、Mは遷移金属であり、Lは遷移金属に配位する配位子であり、少なくとも1個のLはシクロアルカジエニル骨格を有する配位子であり、シクロアルカジエニル骨格を有する配位子を少なくとも2個以上含む場合には、少なくとも2個のシクロアルカジエニル骨格を有する配位子は低級アルキレン基を介して結合されていてもよく、シクロアルカジエニル骨格を有する配位子以外のLは炭素数1～12の炭化水素基、アルコキシ基、ア

リーコキシ基、ハロゲンまたは水素であり、 \times は遷移金属の原子価である。)で示される。

上記式において、Mは遷移金属であるが、具体的には、ジルコニウム、チタンまたはハフニウムあるいはクロム、バナジウムであることが好ましく、このうち特にジルコニウムおよびハフニウムが好ましい。

シクロアルカジエニル骨格を有する配位子としては、たとえばシクロペンタジエニル基、メチルシクロベンタジエニル基、エチルシクロベンタジエニル基、1-ブチルシクロベンタジエニル基、ジメチルシクロベンタジエニル基、ペンタメチルシクロベンタジエニル基などのアルキル置換シクロベンタジエニル基、インデニル基、フルオレニル基などを例示することができる。

上記のようなシクロアルカジエニル骨格を有する配位子は、2個以上遷移金属に配位されていてもよく、この場合には少なくとも2個のシクロアルカジエニル骨格を有する配位子は、低級アルキレン基を介して結合されていてもよい。

素などが例示される。

以下、Mがジルコニウムであるシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物について、具体的な化合物を例示する。

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムモノプロミドモノハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)メチルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)エチルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)フェニルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)ベンジルジルコニウムハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)ネオベンチルジルコニウムハイドライド、

ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムモノクロリドハイドライド、

シクロアルカジエニル骨格を有する配位子以外の配位子は、炭素数1~12の炭化水素基、アルコキシ基、アリーコキシ基、ハロゲンまたは水素である。

炭素数1~12の炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アラルキル基などを例示することができ、具体的には、アルキル基としては、メチル基、エチル基、プロピル基、イソプロピル基、ブチル基などが例示され、シクロアルキル基としては、シクロベンチル基、シクロヘキシル基などが例示され、

アリール基としては、フェニル基、トリル基などが例示され、

アラルキル基としては、ベンジル基、ネオフィル基などが例示される。

アルコキシ基としては、メトキシ基、エトキシ基、ブトキシ基などが例示され、

アリーコキシ基としては、フェノキシ基などが例示される。

ハロゲンとしては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ

素などが例示される。

ビス(インデニル)ジルコニウムモノクロリドモノハイドライド、

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジプロミド、

セス(シクロベンタジエニル)メチルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロベンタジエニル)エチルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロベンタジエニル)シクロヘキシルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロベンタジエニル)フェニルジルコニウムモノクロリド、

ビス(シクロベンタジエニル)ベンジルジルコニウムモノクロリド、

ビス(メチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス(1-ブチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジクロリド、

ビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 ビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジメチル、
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジフェニル、
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムジベンジル、
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムメトキシクロリド、
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、
 ビス（メチルシクロペンタジエニル）ジルコニウムエトキシクロリド、
 ビス（シクロペンタジエニル）ジルコニウムフェノキシクロリド、
 ビス（フルオレニル）ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス（インデニル）ジメチルジルコニウム、
 エチレンビス（インデニル）ジエチルジルコニ

デニル）ジルコニウムジプロミド、
 エチレンビス（4-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス（5-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス（8-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス（7-メチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス（5-メトキシ-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス（2,3-ジメチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス（4,7-ジメチル-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス（4,7-ジメトキシ-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 また上記のようなジルコニウム化合物において、ジルコニウム金属を、チタン金属、ハフニウム金属、クロム金属またはバナジウム金属に置換えた

ウム、
 エチレンビス（インデニル）ジフェニルジルコニウム、
 エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、
 エチレンビス（インデニル）エチルジルコニウムモノクロリド、
 エチレンビス（インデニル）メチルジルコニウムモノプロミド、
 エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス（インデニル）ジルコニウムジプロミド、
 エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル）ジメチルジルコニウム、
 エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル）メチルジルコニウムモノクロリド、
 エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロ-1-インデニル）ジルコニウムジクロリド、
 エチレンビス（4,5,6,7-テトラヒドロ-1-イン

遷移金属化合物を用いることもできる。

また、本発明で得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、他の有機アルミニウム化合物とともにオレフィン重合用触媒成分として用いることもできる。この際に用いられる有機アルミニウム化合物は、たとえば $R_n^{\beta} Al X_{3-n}$ (式中、 R^{β} は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基であり、X はハロゲンまたは水素であり、n は 1 ~ 3 である) で示される。

上記式において、 R^{β} は炭素数 1 ~ 12 の炭化水素基たとえばアルキル基、シクロアルキル基またはアリール基であるが、具体的には、メチル基、エチル基、n-ブロピル基、イソブロピル基、イソブチル基、ベンチル基、ヘキシル基、オクチル基、デシル基、シクロベンチル基、シクロヘキシル基、フェニル基、トリル基などである。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には以下のようないかなる化合物が用いられる。

トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブロピルアルミニウム、トリイソ

ブチルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、トリ2-エチルヘキシルアルミニウムなどのトリアルキルアルミニウム。

イソブレニルアルミニウムなどのアルケニルアルミニウム。

ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、ジイソブチルアルミニウムクロリド、ジメチルアルミニウムプロミドなどのジアルキルアルミニウムハライド。

メチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ブチルアルミニウムセスキクロリド、エチルアルミニウムセスキプロミドなどのアルキルアルミニウムセスキハライド。

メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジクロリド、イソプロピルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウムジプロミドなどのアルキルアルミニウムジハライド。

ジエチルアルミニウムハイドライド、ジイソブチルアルミニウムハイドライドなどのアルキルアルミニウムハイドライド。

ルミニウムハイドライド。

またその他の有機アルミニウム化合物として、たとえば $R^6_n Al Y_{3-n}$ （式中 R^6 は上記と同様であり、Yは $-OR^7$ 基、 $-OSiR^8_3$ 基、 $-OAlR^9_2$ 基、 $-NR^{10}_2$ 基、 $-SiR^{11}_3$ 基または $-NAlR^{13}_2$ 基であり、nは1~2で R^{12}

あり、 R^7 、 R^8 、 R^9 および R^{13} はメチル基、エチル基、イソプロピル基、イソブチル基、シクロヘキシル基、フェニル基などであり、 R^{10} は水素、メチル基、エチル基、イソプロピル基、フェニル基、トリメチルシリル基などであり、 R^{11} および R^{12} はメチル基、エチル基などである。）で示される化合物を用いることもできる。

このような有機アルミニウム化合物としては、具体的には、以下のようないかが用いられる。

(i) $R^6_n Al (OR^7)_{3-n}$

ジメチルアルミニウムメトキシド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジイソブチルアルミニウムメトキシドなど、

(ii) $R^6_n Al (OSiR^8_3)_{3-n}$
 $Et_2 Al (OSiMe_3)$

$(iso-Bu)_2 Al (OSiMe_3)$

$(iso-Bu)_2 Al (OSiEt_3)$ など、

(iii) $R^6_n Al (OAlR^9_2)_{3-n}$
 $Et_2 Al OAl Et_2$

$(iso-Bu)_2 Al OAl (iso-Bu)_2$ など、

(iv) $R^6_n Al (NR^{10}_2)_{3-n}$

$Me_2 Al NEt_2$

$Et_2 Al NHMe$

$Me_2 Al NHET$

$Et_2 Al N(Me_3 Si)_2$

$(iso-Bu)_2 Al N(Me_3 Si)_2$ など、

(v) $R^6_n Al (SiR^{11}_3)_{3-n}$
 $(iso-Bu)_2 Al SiMe_3$ など、

(vi) $R^6_n Al (NAlR^{13}_2)_{3-n}$
 R^{12}

$Et_2 Al NAl Et_2$
 Me

$(iso-Bu)_2 Al NAl (iso-Bu)_2$ など。
 Et

上記のような有機アルミニウム化合物として、 $R^6_3 Al$ 、 $R^6_n Al (OR^7)_{3-n}$ 、 $R^6_n Al (OAlR^9_2)_{3-n}$ が好ましく、特に R^6 がイソアルキル基であり、n=2のものが好ましく、これらの有機アルミニウム化合物は、2種以上混合して用いることができる。

本発明において得られるベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、好ましくは上記のようなシクロアルカジエニル骨格を有する配位子を含む遷移金属化合物、より好ましくはさらに有機アルミニウム化合物とともにオレフィン重合用触媒として用いる。有機アルミニウム化合物を組み合せた際、オレフィンの重合に優れた重合活性を示すので好適である。

このようなオレフィン重合用触媒により重合することができるオレフィンとしては、エチレン、および炭素数が3~20のα-オレフィン、たとえばプロピレン、1-ブテン、1-ヘキセン、4-メチ

ル-1-ペンテン、1-オクテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン、シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-メチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-メチル-1,4,5,8-ジメタノ-1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレンなどを挙げることができる。

さらにステレン、ビニルシクロヘキサン、ジエンなどを用いることもできる。

本発明では、重合は溶解重合、懸濁重合などの液相重合法あるいは気相重合法、いずれにおいても実施できる。

このようなオレフィン重合用触媒を用いたオレフィンの重合温度は、通常、-50~200℃、好ましくは0~150℃の範囲である。重合圧力は、通常、常圧~100kg/cm²、好ましくは常圧~50kg/cm²の条件下であり、重合反応は、回分式、半連續式、連続式のいずれの方法においても行なうことができる。さらに重合の反応条件の異なる2段以上に分けて行なうことも可能である。

ウム、塩化マグネシウムなどの固体状無機化合物、あるいはポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレンなどの固体状有機化合物に担持させて用いることもできる。

上記のようなベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物と、シクロアルカジエニル骨格を有する遷移金属化合物と、有機アルミニウム化合物とから形成されるオレフィン重合用触媒は、優れた重合活性を有している。

また本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を含むオレフィン重合用触媒を用いてオレフィンを共重合させると、分子量分布が狭く、かつ組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

なお、本発明では、オレフィン重合用触媒は、上記のような各成分以外にも、オレフィン重合に有用な他の成分を含むことができる。

発明の効果

本発明に係るベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物はオレフィン重合用触媒の一成分

得られるオレフィン重合体の分子量は、水素および/または重合温度によって調節することができる。

上記のようなオレフィン重合用触媒を用いて、オレフィンの重合を行なうに際して、ベンゼンに不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物は、通常 10^{-8} ~0.1グラム原子-A²/ml好ましくは 10^{-5} ~ 10^{-2} グラム原子-A²/mlの量で、またシクロアルカジエニル骨格を有する遷移金属化合物は、通常 10^{-8} ~ 10^{-3} モル/L好ましくは 10^{-7} ~ 10^{-4} モル/Lの量で、さらに有機アルミニウム化合物は、通常0~0.1モル/L好ましくは 10^{-4} ~ 10^{-2} モル/Lの量で用いられることが望ましい。また、有機アルミニウム化合物に対するベンゼン不溶性の有機アルミニウム化合物(A²原子に換算)の比は、0.01~5好ましくは0.02~2の範囲で用いられることが望ましい。

なお、上記のような[A]有機アルミニウムオキシ化合物は、シリカ、アルミナ、酸化マグネシ

として用いると、オレフィンの重合に優れた重合活性を示し、しかも分子量分布および組成分布が狭いオレフィン共重合体を得ることができる。

以下本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

参考例 1

【アルミノオキサンの調製】

充分に窒素置換した400mlのフラスコに、Al₂(SO₄)₃·14H₂O 37gとトルエン125mlとを袋入りし、0℃に冷却した後、トルエン125mlで希釈したトリメチルアルミニウム500ミリモルを滴下した。次に、40℃まで昇温し、その温度で10時間反応を続けた。反応終了後、通過により固液分離を行い、さらに、滤液よりトルエンを除去したところ、白色固体のアルミノオキサン12gが得られた。

実施例 1

充分に窒素置換した400mlのガラス製フラスコに、トルエン60.3mlおよび参考例1で調製したアルミノオキサンのトルエン溶液(2.23

モル-A₂/2) 89.7 mlとを袋入し、系内を40℃とした。そこへトルエン50mlで希釈したメタノール80ミリモルを滴下し、60時間反応させた。その後、遠過により固液分離を行ない固体成分すなわちベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を得た。(A₂当りの収率67.6%)。なお滤液中に溶存するアルミニウム濃度を測定したところ、検出限界の5mg-A₂/2以下であった。

上記のようにして得られたベンゼン不溶性の有機アルミニウムオキシ化合物を攪拌機付200mlの反応器にA₂原子換算で100ミリグラム原子加え、さらに100mlのベンゼンを加えて、60℃で6時間攪拌混合した。この懸濁液をジャケット付G5ガラス製フィルターを用い、ジャケットに注いだシリコンオイルを60℃に保ちつつ熱時遠過を行ない、さらに60℃のベンゼン50mlを使い、4回洗浄した。滤液を回収し、滤液中のA₂量を測定したところ、0.4ミリモル相当のA₂が検出された。すなわち、上記有機アルミニ

ウムオキシ化合物の60℃のベンゼンに溶解するA₂成分の量はA₂原子換算で0.4%と考えられた。その他、上記固体状有機アルミニウムオキシ化合物のIR測定を行なったところ、IRスペクトルにおいて600~800cm⁻¹にA₂-O-A₂原子團における吸収が見られ、また水による分解によってメタンの発生が見られた。

上記で調製したベンゼン不溶性有機アルミニウムオキシ化合物の重合活性試験を次の通り行なった。

充分に窒素置換した2Lのステンレス製オートクレーブに4-メチル-1-ベンテン900mlを袋入後、50℃まで昇温し、実施例1で得られた固体成分すなわちベンゼン不溶性有機アルミニウムオキシ化合物のトルエン懸濁液(0.75モル-A₂/2) 0.67mlと(i-Bu)₂-A₂-O-(i-Bu)₂のトルエン溶液(1モル-A₂/2) 1mlとを添加した。さらに75℃まで昇温した後、ビス(メチルシクロヘンタジエニル)ジルコニウムジクロリドのトルエン溶液(0.001

モル-Zr/2) 5mlをエチレンとともに圧入し、重合を開始した。エチレンを連続的に供給しながら全圧20kg/cm²-G、80℃で10分間重合を行なったところ、135℃デカリン中で測定した[η]が3.3dl/gであるエチレン・4-メチル-1-ベンテン共重合体4.1gが得られた。

代理人 弁理士 鈴木 俊一郎